

W 2255-01

RESIN COMPOSITION

Publication number: JP9012660
Publication date: 1997-01-14
Inventor: TANIMOTO YOICHI; KONNO EIJU
Applicant: DAINIPPON INK & CHEMICALS
Classification:
- international: C08G18/02; C08G18/10; C08G18/79; C08G18/00;
(IPC1-7): C08G18/02
- european:
Application number: JP19950168658 19950704
Priority number(s): JP19950168658 19950704

Report a data error here

Abstract of JP9012660

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a low-viscosity resin compsn. improved in curability and solubility in a nonpolar solvent by reacting at least one specific diisocyanate, a monohydric alcohol, and a diol in the presence of an isocyanurate-forming catalyst. **SOLUTION:** An isocyanate component in an amount of 96-60wt.% comprising an alkylene diisocyanate and/or a cycloalkylene diisocyanate is reacted with 4-40wt.% alcohol component comprising 55-90wt.% 6-20C monohydric alcohol and 45-10wt.% 4-40C diol in the presence of 10-500ppm isocyanurate-forming catalyst at 20-120 deg.C to a conversion of 15-70wt.%, giving a resin compsn. contg. an isocyanurate-type polyisocyanate having allophanate structures and a number average mol.wt. of 500-1,000.

Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平9-12660

(43) 公開日 平成9年(1997)1月14日

(51) Int.Cl. ⁸	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 G 18/02	N D L		C 0 8 G 18/02	N D L

審査請求 未請求 請求項の数5 O L (全 8 頁)

(21) 出願番号 特願平7-168658

(22) 出願日 平成7年(1995)7月4日

(71) 出願人 000002886

大日本インキ化学工業株式会社
東京都板橋区坂下3丁目35番58号

(72) 発明者 谷本 洋一

千葉県市原市辰巳台東4-4

(72) 発明者 今野 英寿

千葉県茂原市東郷1533-4

(74) 代理人 弁理士 高橋 勝利

(54) 【発明の名称】 樹脂組成物

(57) 【要約】

【構成】 アルキレンジイソシアネート及び／又はシクロアルキレンジイソシアネート(A)と、炭素数6～20のモノアルコール(B)と、炭素数4～40のジオール(C)とを、イソシアヌレート化触媒の存在下に反応せしめて得られる、数平均分子量500～1000のアロハネート構造を有するイソシアヌレート型ポリイソシアネートを含んでなる樹脂組成物。

【効果】 本発明は、非極性溶剤に対する溶解性に優れ、樹脂粘度が低く、かつ硬化性に優れる、塗料(自動車用、自動車補修用、木工用および建築外装用など)、接着剤(ラミネート型接着剤、天然または合成ゴムをベースにした接着剤の添加剤、木材用や構造用など)、繊維加工剤などに有用なポリイソシアネート含有の樹脂組成物を提供することができる。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 アルキレンジイソシアネート及び／又はシクロアルキレンジイソシアネート（A）と、炭素数6～20のモノアルコール（B）と、炭素数4～40のジオール（C）とを、イソシアヌレート化触媒の存在下に反応せしめて得られる、数平均分子量500～1000のアロハネート構造を有するイソシアヌレート型ポリイソシアネートを含んでなる樹脂組成物。

【請求項2】 アルキレンジイソシアネート及び／又はシクロアルキレンジイソシアネート（A）と、炭素数6～20のモノアルコール（B）と、炭素数4～40のジオール（C）とを、イソシアヌレート化触媒の存在下に20～120℃の反応温度で反応させることを特徴とする、アロハネート構造を有するイソシアヌレート型ポリイソシアネートを含んでなる樹脂組成物の製造方法。

【請求項3】 アルキレンジイソシアネート及び／又はシクロアルキレンジイソシアネート（A）と、炭素数6～20のモノアルコール（B）と、炭素数4～40のジオール（C）とを、ウレタン化反応させ、次いで、イソシアヌレート化触媒の存在下に20～120℃の反応温度で反応させることを特徴とする、アロハネート構造を有するイソシアヌレート型ポリイソシアネートを含んでなる樹脂組成物の製造方法。

【請求項4】 モノアルコール（B）とジオール（C）の割合が重量％で55／45～90／10であることを特徴とする請求項2または3記載の樹脂組成物の製造方法。

【請求項5】 請求項2～4のいずれか一つに記載の製造方法により製造される数平均分子量500～1000のアロハネート構造を有するイソシアヌレート型ポリイソシアネートを含んでなる樹脂組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は塗料、繊維、接着剤などの工業分野に於いて、特に作業性、耐候性の優れた2液型ポリウレタン樹脂として有用なポリイソシアネート樹脂組成物に関するものである。

【0002】

【従来の技術】ポリウレタン樹脂は優れた耐摩擦性、耐薬品性、耐汚染性を有しており、アルキレンおよび／又はシクロアルキレンジイソシアネートから誘導されたポリイソシアネートを用いたポリウレタン樹脂は特に耐候性に優れる。その中でも、イソシアヌレート型ポリイソシアネートは、イソシアヌレート環の化学的安定性が高いことから耐候性や耐久性に優れていることが知られている。

【0003】しかしながら、このイソシアヌレート型ポリイソシアネートをポリウレタン樹脂の硬化剤として使用の際、作業性を良くするため、通常、溶解力の強い酢酸エチル、トルエンまたはキシレンなどの有機溶剤に

希釈する必要がある、塗装作業環境は良好とは言えない。また補修に用いる場合は、溶解力の強い有機溶剤により下地塗膜を侵す危険性がある。

【0004】近年、環境問題により、揮発性有機溶剤の使用量を極力少なくすることが求められており、特に塗装作業時の作業環境に支障がなく、下地塗膜を侵すことの無い、非極性有機溶剤で希釈できる、耐候性の優れたポリイソシアネートが望まれてきている。

【0005】非極性溶剤に対する希釈性の優れたポリイソシアネートに関しては、これまで種々のアルコールとジイソシアネートを反応させて得られるポリイソシアネートが提案されている。例えば、特公昭62-51968号公報では、ジイソシアネートと炭素数10～40のジオールをイソシアヌレート化触媒の存在下で反応させてイソシアヌレート型ポリイソシアネートを作る方法が提案されている。

【0006】また特開平4-306218号公報では、ヘキサメチレンジイソシアネート単独またはヘキサメチレンジイソシアネートとイソホロンジイソシアネートの混合物からなるジイソシアネートと炭素数6～9の脂肪族モノアルコールをイソシアヌレート化触媒の存在下で反応させて得られるイソシアヌレート型ポリイソシアネートとアロハネート構造のポリイソシアネートの混合物が提案されている。

【0007】しかし、特公昭62-51968号公報で提案されているポリイソシアネートを塗料として使用する場合、硬化性は優れるものの樹脂粘度が高いため、塗装に必要な所定粘度まで下げるために、希釈溶剤として多量の有機溶剤を加える必要がある。また、特開平4-306218号公報で提案されているポリイソシアネートは樹脂粘度が低い、硬化性が遅く塗装後の耐溶剤性が悪いという欠点を有していた。

【0008】

【発明が解決しようとする課題】本発明が解決しようとする課題は、非極性溶剤に対する溶解性に優れ、樹脂粘度が低く、かつ硬化性に優れる、塗料（自動車用、自動車補修用、木工用および建築外装用など）、接着剤（ラミネート型接着剤、天然または合成ゴムをベースにした接着剤の添加剤、木材用や構造用など）、繊維加工剤などに有用なポリイソシアネート含有の樹脂組成物を提供することにある。

【0009】

【課題を解決するための手段】そこで、本発明者らは上述した課題に照準を合わせて検討した結果、アルキレンジイソシアネート及び／又はシクロアルキレンジイソシアネート（A）と、炭素数6～20のモノアルコール（B）と、炭素数4～40のジオール（C）とをイソシアヌレート化触媒の存在下に反応せしめて得られる、アロハネート構造を有する数平均分子量500～1000のイソシアヌレート型ポリイソシアネートをからなる樹

脂組成物が、これら課題を解決することを見だし、本発明を完成するに至った。

【0010】

【構成】即ち、本発明は、アルキレンジイソシアネート及び／又はシクロアルキレンジイソシアネート(A)と、炭素数6～20のモノアルコール(B)と、炭素数4～40のジオール(C)とを、イソシアヌレート化触媒の存在下に反応せしめて得られる、数平均分子量500～1000のアロハネート構造を有するイソシアヌレート型ポリイソシアネートを含んでなる樹脂組成物である。

【0011】また本発明は、アルキレンジイソシアネート及び／又はシクロアルキレンジイソシアネート(A)と、炭素数6～20のモノアルコール(B)と、炭素数4～40のジオール(C)とを、イソシアヌレート化触媒の存在下に20～120℃の反応温度で反応させることを特徴とする、アロハネート構造を有するイソシアヌレート型ポリイソシアネートを含んでなる樹脂組成物の製造方法であり、

【0012】更に本発明は、アルキレンジイソシアネート及び／又はシクロアルキレンジイソシアネート(A)と、炭素数6～20のモノアルコール(B)と、炭素数4～40のジオール(C)とを、ウレタン化反応させ、次いで、イソシアヌレート化触媒の存在下に20～120℃の反応温度で反応させることを特徴とする、アロハネート構造を有するイソシアヌレート型ポリイソシアネートを含んでなる樹脂組成物の製造方法を含むものである。

【0013】本発明のアロハネート構造を有するイソシアヌレート型ポリイソシアネートを含んでなる樹脂組成物の製造方法は、詳しくは、用いるモノアルコール

(B)とジオール(C)の割合が重量%で55/45～90/10であること、及びポリイソシアネート固形分中に含まれるモノアルコール成分およびジオール成分が4～40重量%であることを特徴とする。

【0014】また本発明は、これらの製造方法により製造されることを特徴とする、数平均分子量500～1000のアロハネート構造を有するイソシアヌレート型ポリイソシアネートを含んでなる樹脂組成物である。

【0015】以下に、本発明をより詳細に説明する。まず本発明における、イソシアヌレート型ポリイソシアネートとは、イソシアヌレート環を有するポリイソシアネートであり、ジイソシアネートとモノアルコールおよび／またはジオールを、イソシアヌレート化触媒の存在下に反応させることによって得られる。

【0016】この際、モノアルコールとジオールを同時にイソシアヌレート化触媒の存在下でジイソシアネートと反応させても良いし、まずモノアルコールとジオールとをジイソシアネートとウレタン反応させて得られるポリイソシアネートを、更にイソシアヌレート化触媒の存

在下でイソシアヌレート化反応させても良い。

【0017】これらの製法によって得られる本発明のアロハネート構造を有するイソシアヌレート型ポリイソシアネートを含んでなる樹脂組成物には、

①ジオールに由来するポリウレタン鎖によって、イソシアヌレート環が1つ以上結合したイソシアヌレート環を有するポリイソシアネート、

②更に該①のイソシアヌレート環を有するポリイソシアネートがアロハネート構造を有するもの、

【0018】③イソシアヌレート環を有するポリイソシアネートの末端NCOがモノアルコールにより封止されたイソシアヌレート環を有するポリイソシアネート、

④更に該③イソシアヌレート環を有するポリイソシアネートがアロハネート構造を有するもの、

【0019】⑤これらアロハネート構造を有する、もしくは有さない、イソシアヌレート環を有するポリイソシアネートのNCOに更に他のポリイソシアネートが反応したもの、

⑥更にはイソシアヌレート環を形成しなかったポリイソシアネート等、種々のポリイソシアネートが含まれるが、その主体はアロハネート構造を有するイソシアヌレート型ポリイソシアネートである。

【0020】本発明に用いられるアルキレン及び／又はシクロアルキレンジイソシアネートの種類に特に制限はないが、その代表例を挙げれば、即ち、1, 6-ヘキサメチレンジイソシアネート、1, 3-もしくは1, 4-ジイソシアネートシクロヘキサン、ジシクロヘキシルメタン-4, 4'-ジイソシアネート、m-もしくはp-テトラメチルキシレンジイソシアネート、

【0021】1, 4-テトラメチレンジイソシアネート、1, 12-ドデカメチレンジイソシアネート、2, 2, 4-もしくは2, 4, 4-トリメチルシクロヘキサンジイソシアネート等である。これらのジイソシアネートは、各々、単独で用いても良いし、2種以上を併用して用いても良い。これらのジイソシアネートの中でも1, 6-ヘキサメチレンジイソシアネート、2, 2, 4-もしくは2, 4, 4-トリメチルシクロヘキサンジイソシアネートが特に好ましく用いられる。

【0022】更に、本発明に用いられるモノアルコールは、炭素数が6～20であることが望ましい。炭素数が5以下の場合、得られるポリイソシアネートの弱溶剤に対する溶解性が悪くなるため好ましくない。また、炭素数が21以上の場合、得られるポリイソシアネート中のイソシアネート基の含有量が少なくなるため好ましくない。

【0023】炭素数が6～20のモノアルコールの代表例としては、例えば、以下のものが挙げられる。ヘキサノール、2-エチルヘキサノール、オクタノール、n-デカノール、n-ウンデカノール、n-ドデカノール、n-トリデカノール、n-テトラデカノール、n-ペン

タデカノール、n-ヘプタデカノール、n-オクタデカノール、n-ノナデカノール、エイコサノール、5-エチル-2-ノナノール、トリメチルノニルアルコール、2-ヘキシルデカノール、

【0024】3, 9-ジエチル-6-トリデカノール、2-イソヘプチルイソウンデカノール、2-オクチルドデカノール、2-デシルテトラデカノール等である。これらのモノアルコールは、それぞれ単独で用いても良いし、2種以上を併用して用いても良い。

【0025】本発明で用いられるジオールは、炭素数が4~40であることが望ましい。炭素数が3以下の場合、得られるポリイソシアネートの弱溶剤に対する溶解性が悪くなるため好ましくない。また、炭素数が41以上の場合、得られるポリイソシアネート中のイソシアネート基の含有量が少なくなるため好ましくない。

【0026】炭素数が4~40のジオールとしては、特に制限はないが、その代表例を挙げれば、1, 3-ブタンジオール、1, 4-ブタンジオール、1, 2, 2-トリメチル-1, 3-プロパンジオール、2, 2-ジメチル-3-イソプロピル-1, 3-プロパンジオール、2, 2-ジメチル-3-ベンジル-1, 3-プロパンジオール、2, 2-ジメチル-3-イソブチル-1, 3-プロパンジオール、

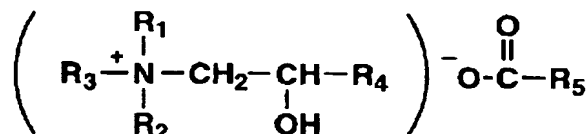
【0027】2, 2, 3, 3-テトラメチル-1, 4-ブタンジオール、2, 2, 4-トリメチル-1, 5-ペンタンジオール、2, 2, 4-トリメチル-1, 6-ヘキサジオール、2, 4, 4-トリメチル-1, 6-ヘキサジオール、1, 10-デカンジオール、1, 12-ドデカンジオール、2-ヒドロキシパルミチルアルコール、2-ヒドロキシステアシルアルコール、12-ヒドロキシステアシルアルコール、オレイルアルコールの2量体の水素添加物、

【0028】2, 2-ビス(4-ヒドロキシシクロヘキシル)プロパン(通称、水添ビスフェノールA)などである。これらのジオールは、各々、単独で用いても良いし、2種以上を併用して用いても良い。

【0029】本発明に用いるイソシアヌレート化触媒としては、公知のイソシアヌレート化触媒はいずれも使用でき、特に制限はないが、一般式1で表されるような四級アンモニウム化合物が特に好ましい。

【0030】

【化1】



【0031】(式中、R1、R2、R3およびR5は同一、またはは異なって、炭素数1~20なる炭化水素基、あるいは窒素、酸素あるいは硫黄等の複素原子を含む炭化

水素基を表し、またR1、R2およびR3のうち少なくとも2つが互いに連結されたものであってもよい。R4は水素原子、炭素数1~20の炭化水素基あるいは水酸基を含む炭素数1~20の炭化水素基を表す。)

【0032】更に具体的な例としては、例えば、2-ヒドロキシエチル・トリメチルアンモニウム・2, 2-ジメチルプロピオネート、2-ヒドロキシエチル・トリn-ブチルアンモニウム・2, 2-ジメチルブタノエート、2-ヒドロキシプロピル・トリn-ブチルアンモニウム・2, 2-ジメチルプロピオネート、2-ヒドロキシプロピル・トリn-ブチルアンモニウム・2, 2-ジメチルブタノエート、

【0033】2-ヒドロキシプロピル・トリn-ブチルアンモニウム・2, 2-ジメチルペンタノエート、2-ヒドロキシプロピル・トリn-ブチルアンモニウム・2-エチル-2-メチルプロピオネート、2-ヒドロキシプロピル・トリn-ブチルアンモニウム・2-エチル-2-メチルブタノエート、2-ヒドロキシプロピル・トリn-ブチルアンモニウム・2-エチル-2-メチルペンタノエート、2-ヒドロキシプロピル・トリn-オクチルアンモニウム・2, 2-ジメチルプロピオネート等が挙げられる。

【0034】該触媒の使用量としては、特別の制限はないが、前記ジイソシアネートとモノアルコール及び/又はジオールの合計量に対して、通常、10~500ppm、好ましくは20~100ppmの範囲が適切である。なお、該触媒のうち、一般式1で表される四級アンモニウム化合物は、それ自体、十分な触媒活性を有する物であるから、特に助触媒の併用を要するまでもないが、アルコール類やフェノール類などの公知慣用の各種の活性水素化合物を、少量、助触媒として併用してもよい。

【0035】イソシアヌレート化反応は、通常、無溶剤下において実施されるが、トルエンやキシレンなどの汎用の有機溶剤、また反応を阻害することのない、いわゆる非反応性の各種の有機溶剤の使用を妨げるものではない。イソシアヌレート化反応の反応温度としては、通常、20~120℃なる範囲内、好ましくは、40~100℃なる範囲内が適切である。

【0036】こうしたイソシアヌレート化反応を終了して得られる粗反応物(反応混合物)に対しては、燐酸、モノクロル酢酸または塩化ベンゾイルなどの、いわゆる失活剤を添加することによって、触媒を失活させてもよいし、しかる後、更に必要に応じて、濾過することによって、不溶解物を系外に除去せしめてもよい。

【0037】また、イソシアヌレート化反応における転化率としては、15~70重量%なる範囲内、好ましくは、25~65重量%なる範囲が適切であり、かかる範囲内で実施することが推奨される。15重量%未満の転化率では、含有されるイソシアヌレート量が低く、イソ

シアヌレート環に起因する優れた性能が得られない。一方、70重量%を越える場合には、得られるイソシアヌレート型ポリイソシアネートの分子量が高くなりすぎて、溶解性が低下し易く、いずれの場合も好ましくない。

【0038】イソシアヌレート化反応においては、ジイソシアネートのイソシアヌレート化反応と同時に、イソシアネート基とモノアルコールおよびイソシアネート基とジオールのウレタン化反応、更には、イソシアネート基とウレタン結合とのアロハネート化反応も進行する。

【0039】モノアルコールは、ジイソシアネートの末端イソシアネート基とウレタン化反応することで、イソシアヌレート化反応の際の高分子量化を抑えることとなる。これにより、分子量分布のシャープな樹脂粘度の低いイソシアヌレート型ポリイソシアネートが得られ、非極性有機溶剤に対する溶解性を高める。しかしながら、モノアルコールの存在量が多い場合、イソシアヌレート型ポリイソシアネートの官能基数の低下を引き起こし、硬化剤として使用した場合の硬化性を低下させる原因となる。

【0040】一方、ジオールは非極性有機溶剤に対する溶解性を高め、かつ、モノアルコールのような、官能基数の低下を引き起こさないため、硬化剤として使用した場合の硬化性を高める。しかし、ジオールの存在量が多い場合、イソシアヌレート型ポリイソシアネートの高分子量化を引き起こし、非極性有機溶剤に対する溶解性を低下させる。

【0041】ここで、イソシアヌレート型ポリイソシアネート固形分中のジオール成分と、モノアルコール成分の含有率を特定の範囲に限定することで、非極性有機溶剤に対する溶解性に優れ、かつ硬化性に優れた本発明の樹脂組成物を得ることが出来る。即ち、ポリイソシアネート固形分中に含まれるモノアルコール成分およびジオール成分は、4~40重量%、好ましくは、6~35重量%、更に好ましくは、8~30重量%であることが望ましい。

【0042】4重量%以下の場合、得られるポリイソシアネートの非極性有機溶剤に対する溶解性が悪くなる。また、40重量%以上の場合、得られるポリイソシアネート中のイソシアネート基の含有量が少なくなるため好ましくない。更に、モノアルコールとジオールの割合は、重量%で55/45~90/10、好ましくは、60/40~85/15であることが望ましい。

【0043】モノアルコールの割合が55重量%よりも少なく、ジオールの割合が45重量%よりも多い場合は、非極性有機溶剤に対する溶解性が悪くなるし、モノアルコールの割合が90重量%よりも多い場合およびジオールの割合が10重量%よりも少ない場合は、硬化性が遅くなるため好ましくない。

【0044】本発明で言うイソシアヌレート型ポリイソ

シアネート固形分とは、樹脂組成物中に含まれるポリイソシアネート成分を指す。また、本発明の樹脂組成物は、上記のイソシアヌレート型ポリイソシアネートのみならず、非極性有機溶剤、極性有機溶剤、ポリウレタン樹脂の主剤ポリオール（溶液）、更には充填剤、添加剤等を構成成分として含む組成物をも包含するものである。

【0045】特に、本発明のポリイソシアネートは非極性有機溶剤に対する溶解性に優れるため、従来の毒性の強い極性溶剤を用いる場合に比較して著しく作業環境が改善され、低公害化されると共に、性能面においても著しい改善が可能となる。例えば、極性溶剤におかされ易い塗膜を形成済みの材料に塗り重ねる場合、あるいは補修する場合に、本発明の樹脂組成物からなる塗料を用いれば、極性溶剤を含む塗料を塗布した際に見られるリフティングを発生せず、平滑で商品価値の高い良好な塗膜を与える。

【0046】上述の非極性有機溶剤とは、アリファティック、ナフテン系炭化水素系有機溶剤を含むアニリン点10~70℃、好ましくは12~65℃の範囲にある低毒性で溶解力の強い非極性の有機溶剤を指す。かかる非極性有機溶剤の代表的な例としては、ハウス（シェル化学製、アニリン点15℃）、スワゾール310（丸善石油製、アニリン点16℃）、エッソナフサNo. 6（エクソン化学製、アニリン点16℃）、ロウス（シェル化学製、アニリン点44℃）、

【0047】エッソナフサNo. 5（エクソン化学製、アニリン点55℃）、ペガゾール3040（モービル石油製、アニリン点55℃）などの石油炭化水素系有機溶剤があり、その他、メチルシクロヘキサン（アニリン点40℃）、エチルシクロヘキサン（アニリン点44℃）なども挙げることができる。

【0048】上述のポリウレタン樹脂の主剤ポリオールとは、1分子中に2個以上の水酸基を有するポリオールであって、例えばアルキドポリオール、アクリルポリオール、アクリル化アルキドポリオール、ポリエステルポリオールあるいはポリブタジエンポリオール等であって、非極性有機溶剤に対してある程度の親和性あるいは分散性を有するポリオールである。

【0049】上述の極性有機溶剤とは、例えば酢酸エチル、酢酸ブチル等のエステル系溶剤、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン等のケトン系溶剤、ブチルセロソルブアセテート等のエーテル系溶剤、キシレン、トルエン等の芳香族系溶剤等を含む、通常極性有機溶剤と呼ばれている有機溶剤である。

【0050】本発明の樹脂組成物は塗料（自動車用、自動車補修用、木工用、製缶用、プレコートメタルおよび建築外装用など）、接着剤（ラミネート型接着剤、天然または合成ゴムをベースにした接着剤の添加剤、木材用や構造用など）、繊維加工剤として有用である。

【0051】

【実施例】次に、本発明を実施例および比較例により、一層、具体的に説明する。以下において、部および％は特に断りのない限りすべて重量基準であるものとする。

【0052】（実施例1）攪拌器、窒素ガス導入管、空冷管及び温度計を備えた容量5 lのガラス製四ツ口フラスコに、窒素ガス雰囲気下に、ヘキサメチレンジイソシアネート（バイエル社製、商品名デスモジュールH）を3000 gおよび2-エチルヘキサノールを100 g、2, 2-ジメチル-1, 3-ペンタンジオールを20 g仕込んだ。

【0053】次に、フラスコを油浴に付し、攪拌しながら65℃に昇温し、フラスコ内容物が均一液である事を確認し、2時間保持し、ウレタン化反応を行った。イソシアヌレート化触媒として2-ヒドロキシプロピル・トリn-ブチルアンモニウム・2, 2-ジメチルペンタノエートの20%ブチルセロソルブ溶液1.6 gを分割して加え、引き続き65℃の温度で、3時間反応せしめた後、モノクロル酢酸の7%キシロール溶液1.6 gを加えてイソシアヌレート化触媒を失効させた。

【0054】反応混合物を室温に冷却した後、その1000.0 gを分子蒸留にかけ蒸留残分としてポリイソシアネート308.0 g（転化率30.8%、イソシアネート含有率=20.0%、粘度（ガードナー）=T）と、留出分としてヘキサメチレンジイソシアネート690.0 g（回収率69.0%）を得た。蒸留残分のIR測定より、 1690 cm^{-1} にイソシアヌレート環特有のシャープな吸収ピークを観察した。また、 ^{13}C -NMR測定より、154 ppmと156 ppmにアロハネート構造に特有のピークを観察した。

【0055】物質収支から、ポリイソシアネート固形分中に含まれるポリイソシアネート中のアルコール量は12.5%、モノアルコール/ジオールの割合は83/17であった。得られたイソシアヌレート型ポリイソシアネートを、非極性有機溶剤であるスワゾール310（丸善石油製、アニリン点16℃）で希釈し、本発明の目的樹脂組成物である、透明なポリイソシアネート溶液410.1 g（不揮発分=75.1%、イソシアネート含有率=15.2%、粘度（ガードナー）=A₁²-A、色数（ガードナー）=1以下、数平均分子量=665）を得た。

【0056】（実施例2）実施例1と同じ反応装置を用い、ヘキサメチレンジイソシアネートを3000 gおよびダイヤドール711 M（三菱化学社製、炭素数7, 9, 11のモノアルコールの混合物）を100 g、2, 2-ジメチル-1, 3-ペンタンジオールを20 g仕込んだ。攪拌しながら65℃に昇温し、ウレタン化反応を行った後、実施例1と同じ触媒を1.8 gを分割して加え、実施例1と同様にイソシアヌレート化反応を行い、触媒失効済みの反応混合物を得た。

【0057】反応混合物を室温に冷却した後、その1000.0 gを分子蒸留にかけ蒸留残分としてポリイソシアネート 351.0 g（転化率35.1%、イソシアネート含有率=20.1%、粘度（ガードナー）=S-T²）と、留出分としてヘキサメチレンジイソシアネート 646.0 g（回収率64.6%）を得た。

【0058】蒸留残分のIR測定より、 1690 cm^{-1} にイソシアヌレート環特有のシャープな吸収ピークを観察した。また、 ^{13}C -NMR測定より、154 ppmと156 ppmにアロハネート構造に特有のピークを観察した。物質収支から、ポリイソシアネート固形分中に含まれるアルコール量は11.0%、モノアルコール/ジオールの割合は83/17であった。

【0059】得られたイソシアヌレート型ポリイソシアネートを、スワゾール310で希釈し、本発明の目的樹脂組成物である、透明なポリイソシアネート溶液466.8 g（不揮発分=75.2%、イソシアネート含有率=15.1%、粘度（ガードナー）=A₁²-A、色数（ガードナー）=1以下、数平均分子量=650）を得た。

【0060】（実施例3）実施例1と同じ反応装置を用い、ヘキサメチレンジイソシアネートを1500 g、イソホロンジイソシアネート（ダイセル・ヒュルス株式会社製）を1500 g、および12-ヒドキシステアリアルアルコール（ヘンケル株式会社製、商品名ロクサノール）を41 g、2-エチルヘキサノールを100 g仕込んだ。攪拌しながら65℃に昇温し、ウレタン化反応を行った後、実施例1と同じ触媒を1.9 gを分割して加え、実施例1と同様にイソシアヌレート化反応を行い、触媒失効済みの反応混合物を得た。

【0061】反応混合物を室温に冷却した後、その1000.0 gを分子蒸留にかけ蒸留残分としてポリイソシアネート 370.0 g（転化率37.0%、イソシアネート含有率=19.6%、粘度（ガードナー）=T-U）と、留出分としてヘキサメチレンジイソシアネート 627.0 g（回収率62.7%）を得た。蒸留残分のIR測定より、 1690 cm^{-1} にイソシアヌレート環特有のシャープな吸収ピークを観察した。また、 ^{13}C -NMR測定より、154 ppmと156 ppmにアロハネート構造に特有のピークを観察した。

【0062】物質収支から、ポリイソシアネート固形分中に含まれるアルコール量は12.1%、モノアルコール/ジオールの割合は71/29であった。得られたイソシアヌレート型ポリイソシアネートを、スワゾール310で希釈し、本発明の目的樹脂組成物である、透明なポリイソシアネート溶液492.7 g（不揮発分=75.1%、イソシアネート含有率=14.7%、粘度（ガードナー）=A₁-A、色数（ガードナー）=1以下、数平均分子量=710）を得た。

【0063】（実施例4）実施例1と同じ反応装置を用

い、ヘキサメチレンジイソシアネートを3000gおよびダイアドール711Mを100g、2, 2-ジメチル-1, 3-ペンタンジオールを20g仕込んだ。攪拌しながら65℃まで昇温し、65℃に達した直後、実施例1と同じ触媒を1.9g分割して加え、ウレタン化反応ならびにイソシアヌレート化反応を約4時間かけて行った。次に、モノクロル酢酸の7%キシロール溶液1.9gを加えてイソシアヌレート化触媒を失効させ、触媒失効済みの反応混合物を得た。

【0064】反応混合物を室温に冷却した後、その1000.0gを分子蒸留にかけ蒸留残分としてポリイソシアネート353.0g(転化率35.3%、イソシアネート含有率=20.1%、粘度(ガードナー)=S-T²)と、留出分としてヘキサメチレンジイソシアネート

644.0g(回収率64.4%)を得た。蒸留残分のIR測定より、1690cm⁻¹にイソシアヌレート環特有のシャープな吸収ピークを観察した。また、¹³C-NMR測定より、154ppmと156ppmにアロハネート構造に特有のピークを観察した。

【0065】物質収支から、ポリイソシアネート固形分中に含まれるアルコール量は11.0%、モノアルコール/ジオールの割合は83/17であった。得られたイソシアヌレート型ポリイソシアネートを、スワゾール310で希釈し、本発明の目的樹脂組成物である、透明なポリイソシアネート溶液470.0g(不揮発分=75.1%、イソシアネート含有率=15.1%、粘度(ガードナー)=A₁²-A、色数(ガードナー)=1以下、数平均分子量=650)を得た。

【0066】(比較例1)実施例1と同じ反応装置を用い、ヘキサメチレンジイソシアネートを3000gおよび2-エチルヘキサノールを120g仕込んだ。攪拌しながら65℃に昇温し、実施例1と同じ触媒を1.5gを分割して加え、実施例1と同様にイソシアヌレート化反応を行い、触媒失効済みの反応混合物を得た。

【0067】反応混合物を室温に冷却した後、その1000.0gを分子蒸留にかけ蒸留残分としてポリイソシアネート316.0g(転化率31.6%、イソシアネート含有率=20.1%、粘度(ガードナー)=N²-O)と、留出分としてヘキサメチレンジイソシアネート682.0g(回収率68.2%)を得た。蒸留残分のIR測定より、1690cm⁻¹にイソシアヌレート環特有のシャープな吸収ピークを観察した。また、¹³C-NMR測定より、154ppmと156ppmにアロハネート構造に特有のピークを観察した。

【0068】物質収支から、ポリイソシアネート固形分中に含まれるアルコール量は12.2%であった。得られたイソシアヌレート型ポリイソシアネートを、スワゾール310で希釈し、透明なポリイソシアネート溶液421.3g(不揮発分=75.0%、イソシアネート含有率=15.1%、粘度(ガードナー)=A₁²-A、色

数(ガードナー)=1以下、数平均分子量=610)を得た。

【0069】(比較例2)実施例1と同じ反応装置を用い、ヘキサメチレンジイソシアネートを3000gおよびダイアドール711Mを120g仕込んだ。攪拌しながら65℃に昇温し、実施例1と同じ触媒を1.5gを分割して加え、実施例1と同様にイソシアヌレート化反応を行い、触媒失効済みの反応混合物を得た。

【0070】反応混合物を室温に冷却した後、その1000.0gを分子蒸留にかけ蒸留残分としてポリイソシアネート357.0g(転化率35.7%、イソシアネート含有率=19.9%、粘度(ガードナー)=R-S)と、留出分としてヘキサメチレンジイソシアネート640.0g(回収率64.0%)を得た。

【0071】蒸留残分のIR測定より、1690cm⁻¹にイソシアヌレート環特有のシャープな吸収ピークを観察した。また、¹³C-NMR測定より、154ppmと156ppmにアロハネート構造に特有のピークを観察した。物質収支から、ポリイソシアネート固形分中に含まれるアルコール量は10.8%であった。得られたイソシアヌレート型ポリイソシアネートを、スワゾール310で希釈し、透明なポリイソシアネート溶液476.0g(不揮発分=75.0%、イソシアネート含有率=14.9%、粘度(ガードナー)=A₁²-A、色数(ガードナー)=1以下、数平均分子量=620)を得た。

【0072】(比較例3)実施例1と同じ反応装置を用い、ヘキサメチレンジイソシアネートを3000gおよび2, 2-ジメチル-1, 3-ペンタンジオールを80g仕込んだ。攪拌しながら65℃に昇温し実施例1と同じ触媒を1.6gを分割して加え、実施例1と同様にイソシアヌレート化反応を行い、触媒失効済みの反応混合物を得た。

【0073】反応混合物を室温に冷却した後、その1000.0gを分子蒸留にかけ蒸留残分としてポリイソシアネート340.0g(転化率34.0%、イソシアネート含有率=21.0%、粘度(ガードナー)=Z)と、留出分としてヘキサメチレンジイソシアネート659.0g(回収率65.9%)を得た。蒸留残分のIR測定より、1690cm⁻¹にイソシアヌレート環特有のシャープな吸収ピークを観察した。また、¹³C-NMR測定より、154ppmと156ppmにアロハネート構造に特有のピークを観察した。(数平均分子量=620)

【0074】物質収支から、ポリイソシアネート固形分中に含まれるアルコール量は7.6%であった。得られたイソシアヌレート型ポリイソシアネートを、スワゾール310で75%に希釈する事を試みたが、溶解性が低く、クリアな希釈液を調製する事ができなかった。

【0075】(応用評価例)実施例1〜5および比較例1〜2で得られた樹脂組成物をNADアクリルポリオー

ル（大日本インキ化学工業株式会社製、商品名：VU-299、不揮発分＝50.1%、粘度＝1600 cP、酸価＝3.1、水酸基価＝23.0）とイソシアネート基と水酸基のモル濃度が等量になるように調製した。

【0076】この混合物をアプリケーションを用いて、ブリキ板上に塗膜の膜厚が40～50 μ mとなるように塗布した後、80℃で30分及び、20℃で1週間の2条件で硬化させ、硬化塗膜の非極性有機溶剤に対する耐溶解

性をラビングテストにより評価した。ラビングテストは20℃で、非極性有機溶剤（エッソナフサNo. 6（エクソン化学製、アニリン点16℃））をしみこませたフェルトに500gの荷重をかけて塗膜表面をラビングし、下地のブリキ板が現れるまでのラビング回数を測定した。測定結果を表1に示す。

【0077】

【表1】 ラビング試験結果

硬化条件	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4
80℃×30分	750	600	630	640
20℃×7日	2480	2020	2030	2010
硬化条件	比較例1	比較例2		
80℃×30分	150	120		
20℃×7日	710	680		

【0078】

【発明の効果】本発明は、非極性溶剤に対する溶解性に優れ、樹脂粘度が低く、かつ硬化性に優れる、塗料（自動車用、自動車補修用、木工用および建築外装用な

ど）、接着剤（ラミネート型接着剤、天然または合成ゴムをベースにした接着剤の添加剤、木材用や構造用など）、繊維加工剤などに有用なポリイソシアネート含有の樹脂組成物を提供することができる。